

秋田一山形沖海底堆積物における重金属等の地球化学的研究

寺島 滋*・中嶋 健**・片山 肇**
池原 研**・今井 登*・谷口政碩***

TERASHIMA Shigeru, NAKAJIMA Takeshi, KATAYAMA Hajime, IKEHARA Ken, IMAI Noboru and TANIGUCHI Masahiro (1995) Geochemical behavior of heavy metals in marine sediments from the off Akita-Yamagata, Japan Sea. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 46 (3), p. 153-176, 16figs., 5tables.

Abstract : Heavy metals and some other elements were analyzed for argillaceous coastal marine sediments collected from the southeastern coastal margin of the Japan Sea. It has been generally accepted that most heavy metals are enriched more in fine fractions than coarse fractions of sediments. The clay fraction content of the sediments studied is positively correlated with Cu, Pb, Ni, V or Li content. However, there is no such a trend in the case of Fe, Zn, Co or Be. The enrichment of Fe and Be in the sandy sediments is caused by glauconite. Ultramafic rocks occurred in the catchment area of the Hime River are the major sources of Ni and Cr to the sediments of southeastern coastal margin of the Japan Sea. Four elements, Hg, Pb, Zn and Mn are generally enriched in the uppermost layers of the core sediments, while Fe, Ni, Cr and S behave in different manner. The vertical profiles of Hg, Pb, and Zn in the core sediments are thought to be a result of recent environmental pollutions, and that of Mn is probably due to upward migration during early diagenesis.

要 旨

秋田一山形沖海域から採取された表層・柱状堆積物試料について重金属等の分析を行い, その地球化学的挙動を研究した。表層堆積物中の元素濃度は採泥点の水深, 粒度組成, 河川の影響等によって変化する。本海域の堆積物は, 地殻存在量に比べて Pb, Zn に富み, Cu, Co, Ni, Cr に乏しい特徴があり, これは周辺陸域の地質バックグラウンドに由来すると考えられた。一般に, 重金属は細粒堆積物により多く含有されると言われており, Cu, Pb, Ni, V, Li ではその傾向が認められたが, Fe, Zn, Co, Be では認められなかった。Fe, Be に富む堆積物の多くは海緑石を含む砂質堆積物であり, その高濃度は主として海緑石に伴うものと考えられた。柱状試料の表層部で

は, Mn, Pb, Zn, Hg 等の濃度が増加した。このうち Mn の増加は続成作用に起因し, その他の元素は主として人為的影響と考えられた。

1. はじめに

沿岸海域における堆積物中の各元素濃度は, 堆積物の供給源である陸域の地質特性と人為的な影響, 海水中での物理化学的性質, 生物濃縮, 続成作用等によって支配される。沿岸域海底堆積物中の各種元素濃度が水深や陸域からの距離の変化に対応してどのように変わるかを解明することは, 各元素の供給源や移動経路, 海水中での安定性等を評価するために不可欠の課題であり, また堆積物柱状試料における元素濃度の鉛直変化を明らかにすることは, 元素濃度のバックグラウンド値と人為的汚染, 続成作用に伴う移動・濃集, 古環境の復元等に関する研

* 地殻化学部

** 海洋地質部

*** 地殻熱部

Keywords : coastal marine sediment, element distribution, geochemical behavior, off Akita-Yamagata

究を実施する上で極めて重要である。筆者らは、「本邦沿岸海域底質地球化学図の作成」に関する基礎的研究を継続しており、新潟沖海域の表層堆積物を中心としたいくつかの元素の地球化学的挙動については既に公表した (Terashima *et al.*, 1991 and 1993; 寺島・片山, 1993; 寺島ほか, 1993)。秋田—山形沖の海底堆積物は、新潟沖方面からの海流や、周辺河川の影響を受けていると考えられる。しかし、この海域の堆積物中重金属等については、横田(1989)により秋田沖の水深 200m 程度までの海域が研究されたのみである。

本論文は、秋田—山形沖の水深 2500m 程度までの海域から系統的に採取された表層堆積物 172 試料(Fig. 1)、東北沖日本海の 11 地点で得られた柱状試料(Fig. 2)、及

び東北沖日本海へ流入する主要河川の堆積物について重金属等进行分析し、地球化学的挙動について解析した結果を取りまとめたものである。本研究の一部は既に発表した(寺島ほか, 1992; 寺島・池原, 1993; 寺島ほか, 1994)が、その主要部分はこの報告に含めて総合的な考察を加えることにした。

本研究で使用した試料は、当所における工業技術院特別研究「日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究」の一環として地質調査船白嶺丸によって採取されたものである。試料の採取、船上データの取得等に関しては上記研究グループの方々をはじめとする白嶺丸航海関係者に多大な協力を頂いた。厚く御礼申し上げる。

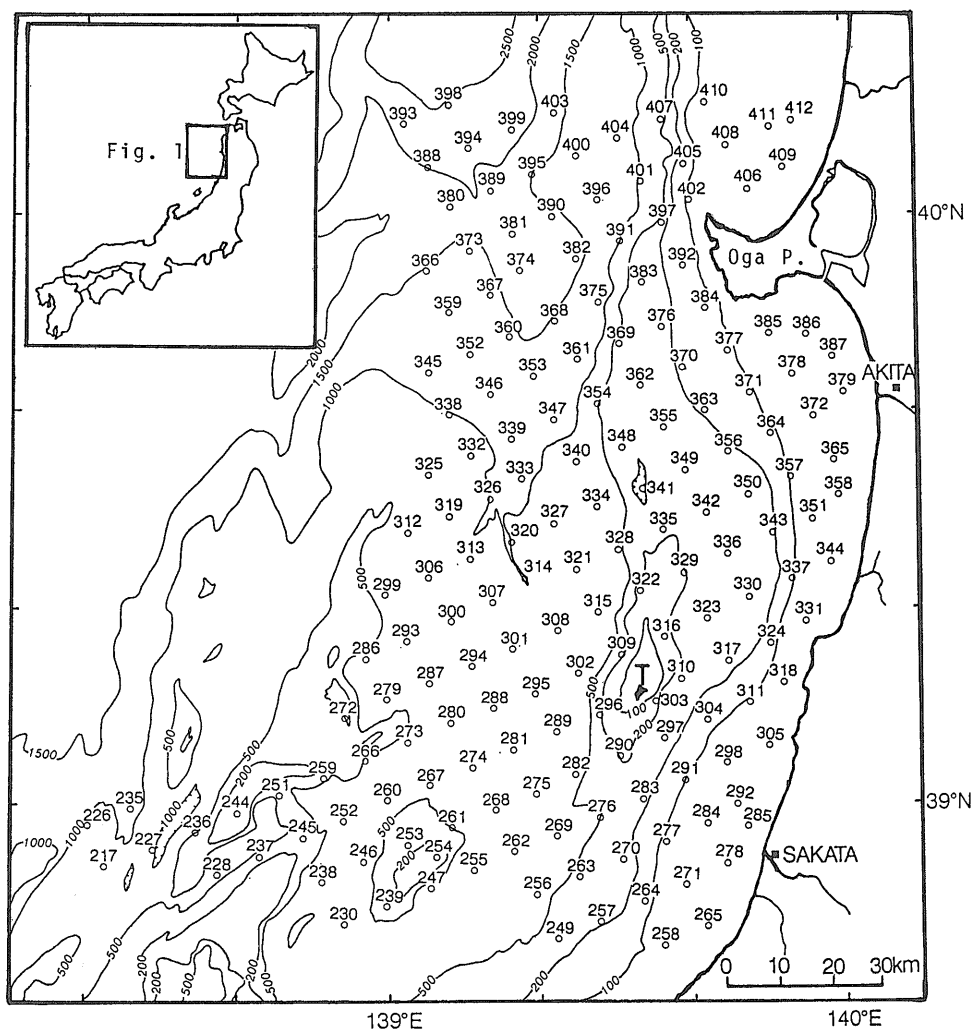


Fig. 1 Sampling stations for surface sediments in the off Akita-Yamagata.

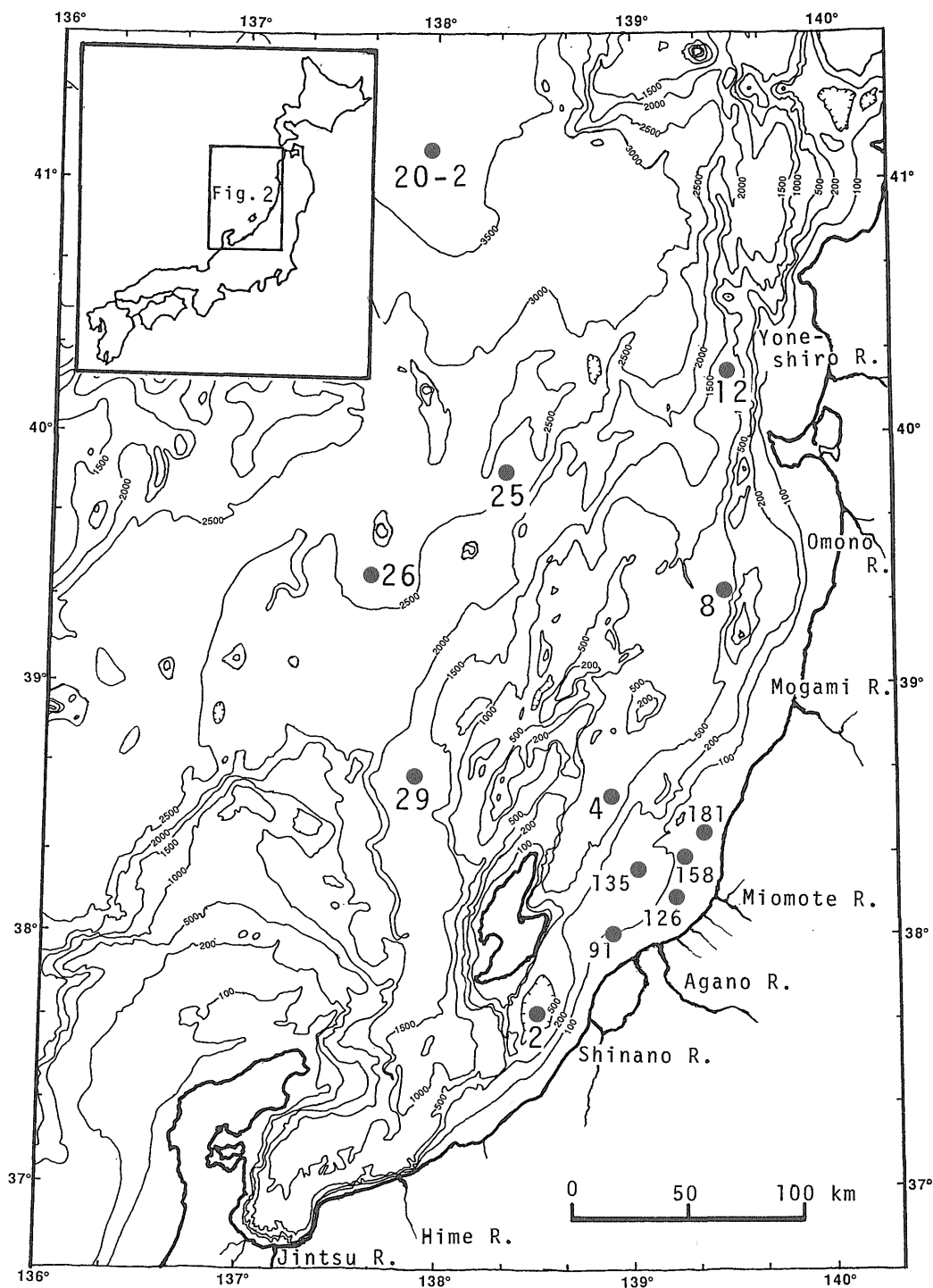


Fig. 2 Sampling stations for core samples in the southeastern margin of the Japan Sea.

2. 試料及び分析方法

2.1 表層試料

表層試料は、秋田県の男鹿半島から山形県酒田市にかけての日本海沿岸から1991年6-7月にGrab式採泥器を用いて採取された(Fig. 1)。本調査海域の最大水深は男鹿半島の沖合にあり、約2500mに達する。水深が200mを越える海域のほとんどは泥質堆積物で覆われているが、大陸棚や飛鳥周辺及び南西部の佐渡海嶺上の浅い海域には露岩及び第三系が露出しているか、砂質堆積物が分布する(Fig. 3; 中嶋・片山, 1992)。露岩や第三系が分布する堆の周辺斜面には多くの場合海緑石に富む堆積物が分布する。海緑石は、無堆積もしくは堆積速度が非常に遅いと考えられる海域で形成されると考えられている(渡辺, 1990)。

2.2 柱状試料

柱状試料の採取位置を Fig. 2 に示した。採取地点番号(以下 St-No. で表示)91, 126, 135, 158 及び 181 は、阿賀野川、信濃川からの重金属等の供給について検討するために、ボックスコアラーを用いて1992年7月に採取された長さ35-42cmの試料である。いずれも均質なシルト層から成るが、St-135は他よりもやや粗粒である。他の試料は、より広い範囲の海域から1989年6月にグラビティコアラー(St-20-2はピストンコアラー)で採取された。St-2, 4, 8, 12は長さ209-417cmの試料であり、いずれも均質な粘土層から成る。St-12の上半分(0-1m)は、他試料と同様に未固結の堆積物であるがその下層部は半固結の堆積物でその間に堆積間隙があると考えられる(中嶋ほか, 1990)。St-25(長さ487cm), 26(同481cm), 29(同416cm)はいずれもオリーブ灰色粘土を主体とする堆積物である。後述するように、St-25,

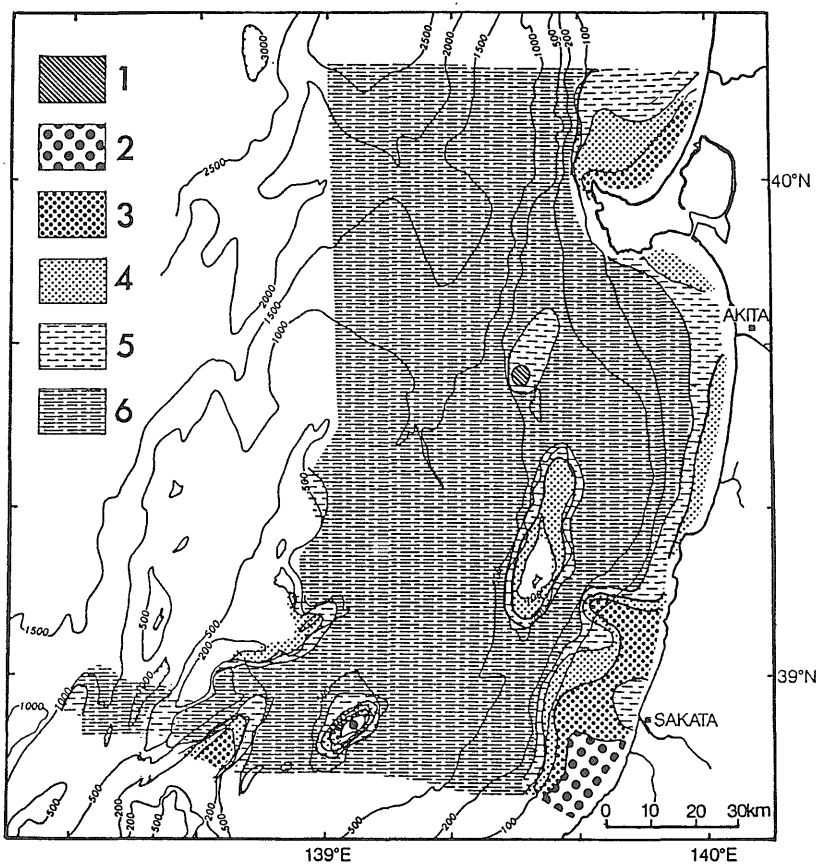


Fig. 3 Size distribution map of the studied surface sediments (after Nakajima and Katayama, 1992). 1: pebble; 2: coarse sand; 3: medium sand; 4: fine sand; 5: very fine sand and 6: mud (silt and clay).

Table 1 Correlation coefficient matrix for studied surface sediments (n=172).

	Water depth	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Co	Ni	Cr	V	Be	Li	Clay	
Fe		-0.16												
Mn		0.55	0.01											
Cu		0.66	-0.29	0.35										
Pb		0.51	-0.19	0.40	0.72									
Zn		0.09	0.06	0.07	0.45	0.46								
Co		0.48	0.30	0.79	0.35	0.27	0.12							
Ni		0.61	-0.05	0.53	0.76	0.64	0.19	0.56						
Cr		0.22	0.38	0.00	0.41	0.28	0.05	0.24	0.65					
V		0.41	0.24	0.15	0.63	0.40	0.45	0.31	0.63	0.71				
Be		0.06	0.56	0.01	0.10	0.02	0.33	0.20	0.14	0.46	0.47			
Li		0.49	-0.35	0.20	0.81	0.56	0.49	0.15	0.67	0.38	0.56	0.21		
Clay		0.65	-0.45	0.28	0.86	0.73	0.09	0.14	0.70	0.36	0.53	-0.10	0.83	
Eh		0.29	0.16	0.27	-0.17	-0.14	-0.32	0.33	-0.06	-0.16	-0.16	-0.15	-0.40	-0.13

Table 2 Regional average metal contents with reported data for other regions and crustal abundance.

	(n)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
Off Akita-Yamagata(A)									
North zone(345-412)*	68	4.19	2948	26	38	116	12	25	40
Central zone(279-344)*	64	3.82	924	25	36	102	10	28	48
South zone(217-278)*	40	3.84	1077	26	34	92	10	28	52
Grand average	(172)	3.97	1760	26	37	105	11	27	46
Off Nishitsugaru(B)		4.08	490	26	24	100	11	24	27
Off Akita-Yamagata(A)		3.97	1760	26	37	105	11	27	46
Off Niigata(C)		4.12	1827	20	34	92	9	33	68
Toyama Bay (D)		3.40	497	23	56	140		53	77
Central Japan Sea(B)		4.69	6000	38	28	131	32	53	45
Mariana Ridge(E)		5.04	2446	122	25	99	23	37	
Central Pacific(F)		4.36	7800	399	39	147	111	214	
Crustal abundance									
Goldschmidt(1954)		5.00	1000	70	16	80	40	100	200
Mason(1958)		5.00	1000	45	15	65	23	80	200
Levinson(1980)			950	55	12.5	70	25	75	100

(A), This study; (B), Kinoshita(1981); (C), Terashima and Katayama(1993); (D), Arita et al.(1979); (E), Terashima et al.(unpublished); (F), Mita et al.(1982).

*Local station number.

26にはいくつかの広域テフラが挟在し、St-29にはテフラ層は認められないが砂層が挟まれる。St-20-2(長さ760cm)の表層13cmまでは茶褐色粘土で、その下(13-334cm)には色調の異なる粘土が互層し、50cm付近にはテフラが挟まれる。334-540cmは暗オリーブ灰色の均質な粘土で、540-760cmは黒色粘土と暗オリーブ灰色粘土の互層から成っている。以下St-91-181を新潟沖柱状試料、その他を東北沖日本海柱状試料と言う。

2.3 河川堆積物

海底堆積物中の重金属等の供給源評価を主目的とし、秋田-富山県下の主要河川の堆積物についても検討した。試料採取は1992年10月-1994年10月に行い、対象とした河川は北から南へ米代川、雄物川、最上川、三面川、荒川、胎内川、加治川、阿賀野川、信濃川、姫川、神通川である。各河川について代表的と考えられるいくつかの地点を選定し、流水下の表層堆積物を採取した。各河川の後背地には、新第三紀以降の火山岩類、堆積岩類が広く分布し、一部にそれ以前の火山岩類、深成岩類、堆積岩類が分布する。姫川の流域には、他の河川流域には認められない蛇紋岩を主とする超苦鉄質岩類が分布する。

2.4 試料処理と分析方法

表層試料は、グラブ採泥試料の表層部2-3cmをプラスチックケースに入れて実験室に持ち帰り、約30gを分取して約80°Cで乾燥し、めのう粉砕機で149 μ m(100メッシュ)以下に粉砕して分析試料とした。

新潟沖柱状試料に関しては、いずれも上位から2cm幅に分割し、乾燥、粉砕した。東北沖日本海柱状試料のうちSt-20-2では上位から5cm幅に分割し、その他の試料ではいずれも上位から0-2, 4-6, 9-11, 19-21cmに相当する部分を分取し、それ以深では原則として20cm毎に2cm幅の試料を分取し、乾燥、粉砕して3-5gの分析試料を調製した。

河川堆積物のうち海域まで移動する割合が大きいのは細粒部分であり、一方その地域や地点の地質特性を反映するのは粗粒部分であると考えられる。そこで各採取地点では1-2kgの堆積物を採取し、これを105 μ m(150メッシュ)よりも細粒な部分と2000-354 μ m(10-40メッシュ)の部分に分け、前者を細粒部分、後者を粗粒部分とし、乾燥、粉砕して分析試料とした。なお、一部については粗粒部分が少なく、分析試料が得られなかった。

Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Cr, V, Be, Liは前報(寺島・片山, 1993)と同じ方法で分析した。すなわち、試料

0.2gをHClO₄, HNO₃, HFで加熱分解し、蒸発乾固した後希塩酸で溶解して試料溶液とした。そしてV, Beは亜酸化窒素-アセチレンフレーム、その他の元素は空気-アセチレンフレームを用いる原子吸光法で定量した。

柱状試料についてはHg, Org.C(有機炭素), T.S(全硫黄)も分析した。Hgは、金線トラップを使用する加熱気化冷原子吸光法(Terashima, 1994)で、Org.C, T.Sは燃焼-赤外吸収法(Terashima *et al.*, 1983)で定量した。いずれの成分の定量においても地球化学的標準試料JG-1, JB-1等を同時に分析し、 $\pm 5\%$ 以内の分析精度が得られることを確認した。

3. 結果と考察

表層試料中各元素の分析結果をTable A-1に、各測定値間の相関係数をTable 1に示した。本海域では通常南から北への海流があり、一部元素では南北方向の濃度変化が期待された。そこで調査海域を北部(St-345-412), 中部(279-344), 南部(217-278)に区分して平均値を算出し、周辺海域のデータや地殻存在量等と比較してTable 2に示した。

3.1 表層試料における元素分布の特徴

3.1.1 Fe, Mn

表層堆積物中のFe, Mn, Cu, Zn, Pbの濃度分布図を作成し、Fig. 4-8に示した。Fig. 4からわかるように、Fe 5%以上の堆積物が男鹿半島の周辺から飛島へかけての海域と調査海域の南部の2-3の地点に分布している。Feの濃集機構を考察するため、Fe濃度と堆積物の粒度組成の関係を検討した結果、Feに富む堆積物のほとんどが粘土含有率の低い砂質堆積物であった(Fig. 9)。Feをはじめとする重金属や、Be, Li, Org.C, T.S等は砂岩よりも頁岩に多く含有されることから、従来粗粒堆積物よりも細粒堆積物により多く含有されるとされてきた。しかし、本研究結果ではFeのほかZn, Co, Be濃度も粘土含有率と正相関を示していない(Table 1)。そこで、Fe濃度が8.5%以上と特に高い3試料(St-253, 259, 354)を選び、177 μ m(80メッシュ)よりも粗粒部分と74 μ m(200メッシュ)よりも細粒部分を分取し、Fe, Mn等を分析した。その結果、Fe濃度は粗粒部分で10%以上、細粒部分では5%以下であった。また、Mn, Cu, Pb, Zn, Ni等はいずれも細粒部分で高濃度を示したが、BeのみはFeと同様に粗粒部分が高濃度であった(Table 3)。そこで、各試料の粗粒部分についてX線回折及び顕微鏡観察を実施した結果、試料中鉱物の1/2程度は海緑石で構成されることがわかった。海緑石には20%程度の

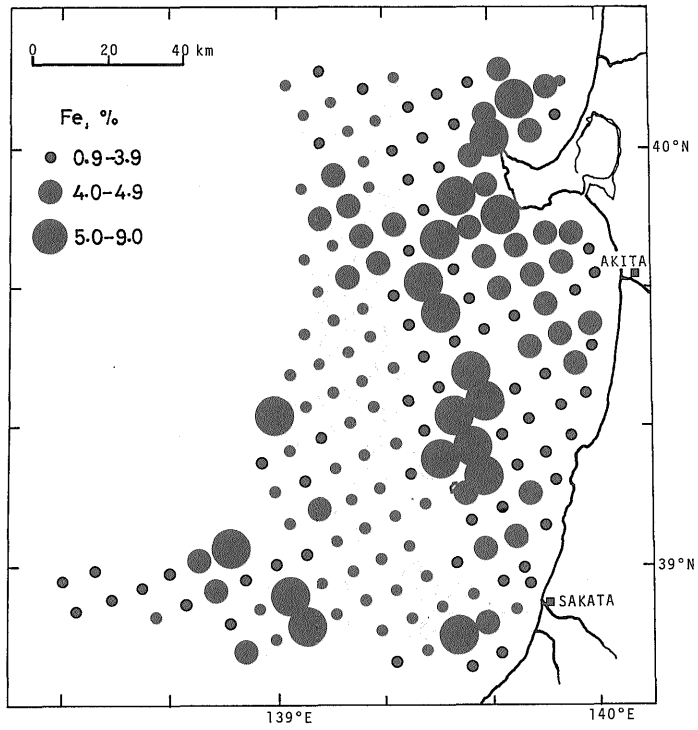


Fig. 4 Regional variation of Fe content in the sediments.

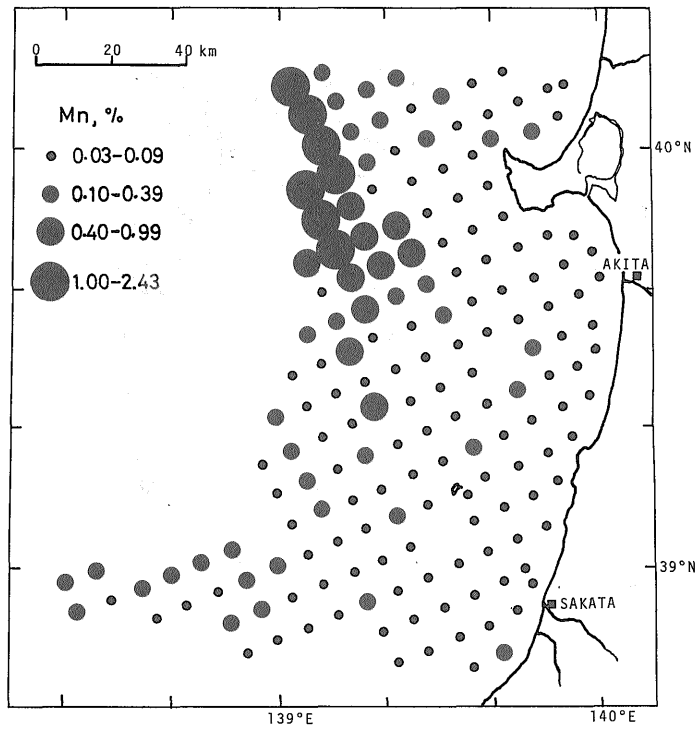


Fig. 5 Regional variation of Mn content in the sediments.

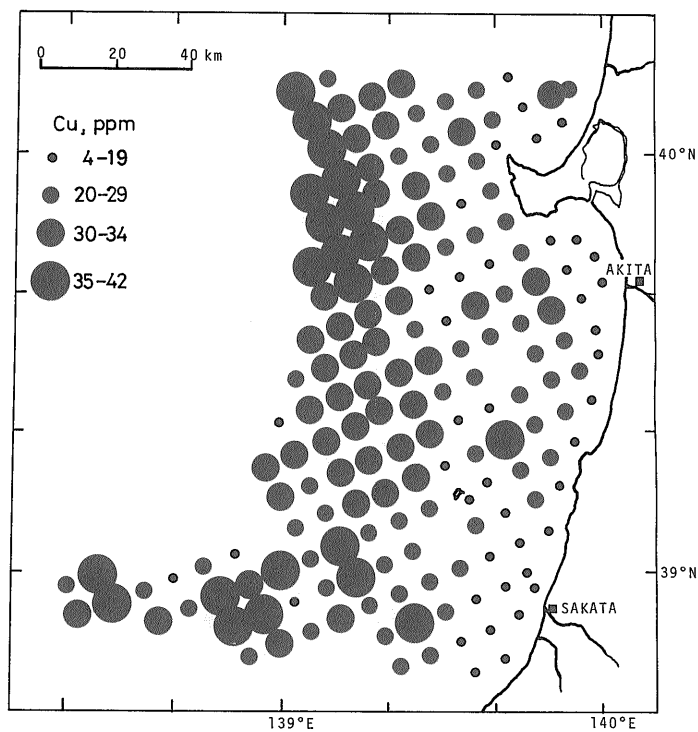


Fig. 6 Regional variation of Cu content in the sediments.

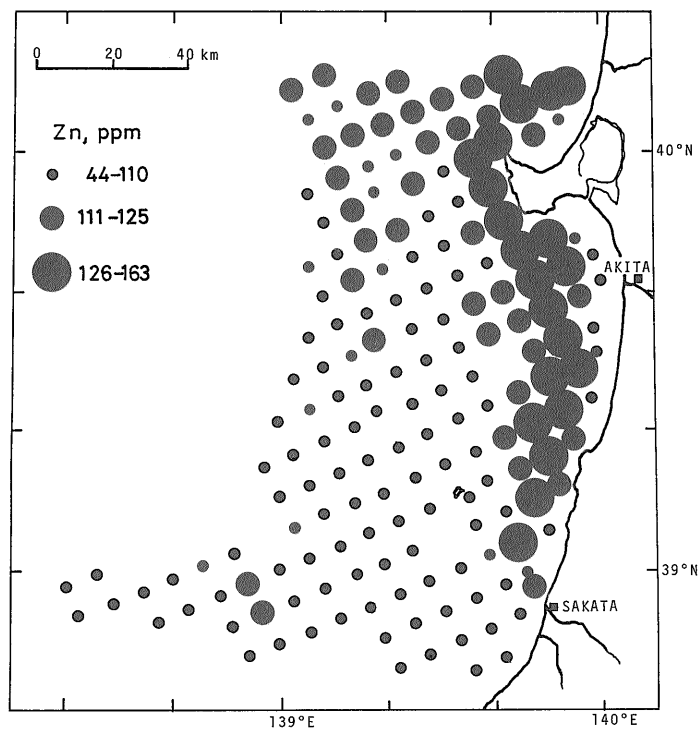


Fig. 7 Regional variation of Zn content in the sediments.

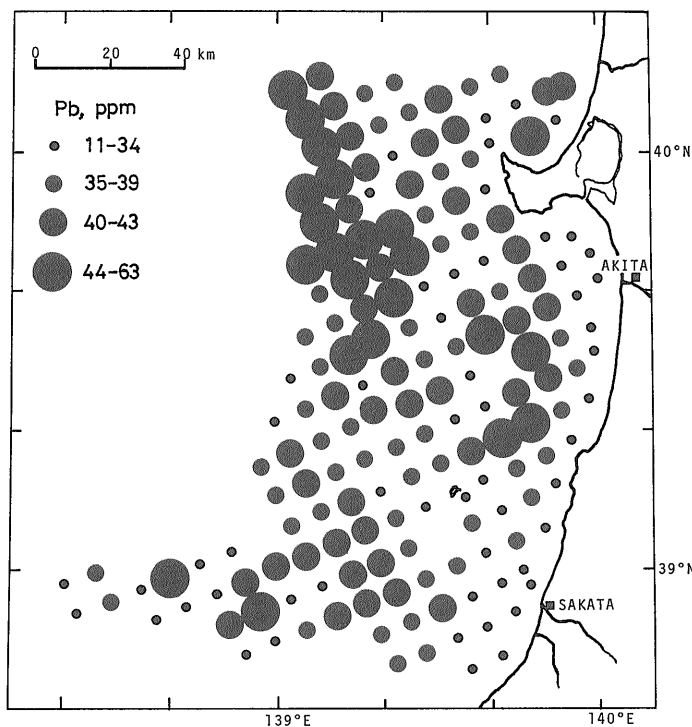


Fig. 8 Regional variation of Pb content in the sediments.

Fe_2O_3 が含有される (Govindaraju, 1994) ことから, Fe に富む堆積物中の Fe は主として海緑石に由来すると考えられる。海緑石は, 堆積速度が非常に遅い環境下で形成されると考えられている (斎藤, 1989; 渡辺, 1990) が, 鉄に富む堆積物の分布域 (Fig. 4) と, 砂質堆積物が分布し堆積速度が遅いと考えられる海域 (Fig. 2) とは, 沿岸付近を除いてほぼ一致している。

海底堆積物中で Mn が濃集する原因は, 還元的な環境下にある下層堆積物から溶出した Mn イオンが, 堆積物表層や海水中で酸化されて再沈澱するためである (Lynn and Bonatti, 1965; Bonatti *et al.*, 1971)。そして再沈澱 Mn は周辺よりも水深が大きい海域に集積しやすいため, 堆積物を採取した地点の水深と Mn 濃度は正の相関を示す場合が多く (寺島・片山, 1993), 本研究結果も同様である (Fig. 5)。

3.1.2 Cu, Zn

Cu も Mn と同様に水深の大きい海域で高濃度を示す傾向がある (Fig. 6)。しかし, Mn の高濃度域が調査海域の北西部に限定されるのに対して Cu は北西部から南西部にかけて高濃度を示す。本調査海域の南西部は佐渡島の北方海域である。良く知られているように, 佐渡島には佐渡鉱山があって, Au, Ag, Cu の採掘が行われてい

た。一般に, 鉱床地帯の岩石や堆積物, 河川水等は, 鉱化作用の認められない地域のそれらに比べて多量の金属を含有する傾向がある。もし佐渡島及びその周辺から多量の Cu が供給されているとすれば, 海流との関係から佐渡島の南方海域よりも北方海域の底質が Cu に富むことが予測される。そこで, 佐渡島南方海域の試料として GH90 航海における St-1-46 の試料 (寺島・片山, 1993) を, 北方海域の試料としては本研究で分析した St-217-278 を選び, Cu 含有量と各採泥点の水深との関係図を作成して Fig. 10 に示した。この図からわかるように, 同程度の水深で採取した試料について比較すると, 2, 3 の例外を除き佐渡島北方海域の試料が南方海域のそれよりも明らかに Cu に富んでいる。一方, 秋田県北部には日本を代表する黒鉱鉱床が分布しているため米代川を通して多量の重金属が日本海に流入していることが考えられる。そこで, 男鹿半島北方海域の底質中の Cu 含有量についても Fig. 10 にプロットしてみた。この海域における採泥点の水深は 150m 以下で浅いが, Cu 濃度は同程度の水深を有する佐渡島の南方及び北方海域の試料よりも Cu に富んでおり, このことは後述するように米代川の堆積物が他河川よりも Cu に富むことと調和的である。

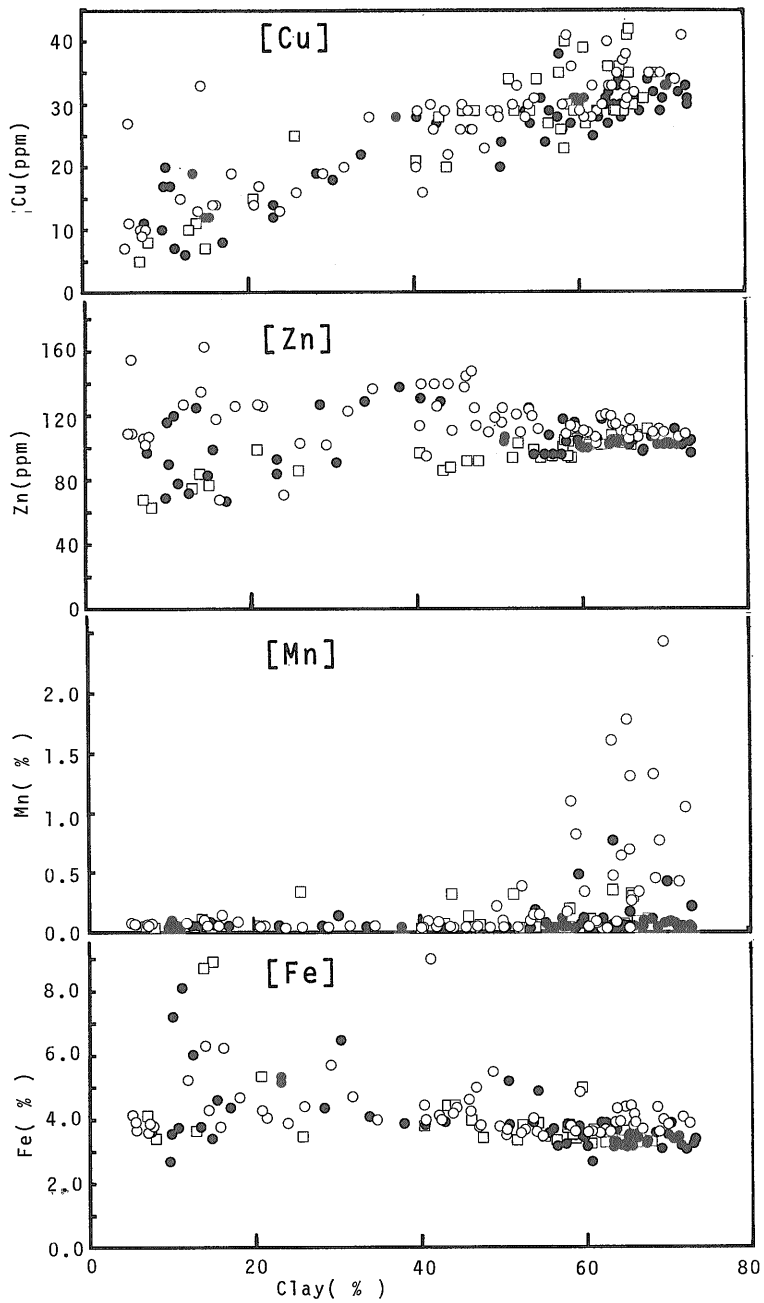


Fig. 9 Plot of Fe, Mn, Zn and Cu content vs clay content of the surface sediments. Open circle, north zone; Solid circle, central zone; and Square, south zone.

Table 3 Analytical results among the different size fraction in the same sample for selected three sandy sediments.

Local No.	Sediment size	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Be (ppm)
253	C	10.20	390	6	15	75	7	3.5
	F	4.68	1610	25	31	96	24	2.0
	B	8.91	440	7	19	77	17	2.3
259	C	10.59	890	7	17	80	11	3.8
	F	3.92	3700	36	40	110	33	1.5
	B	8.72	1140	11	23	84	19	2.3
354	C	11.98	600	11	16	78	12	3.9
	F	4.52	1240	33	33	111	24	1.8
	B	9.00	1000	16	29	95	21	2.6

C, Coarser than 80 mesh; F, Finer than 200 mesh; B. Bulk.

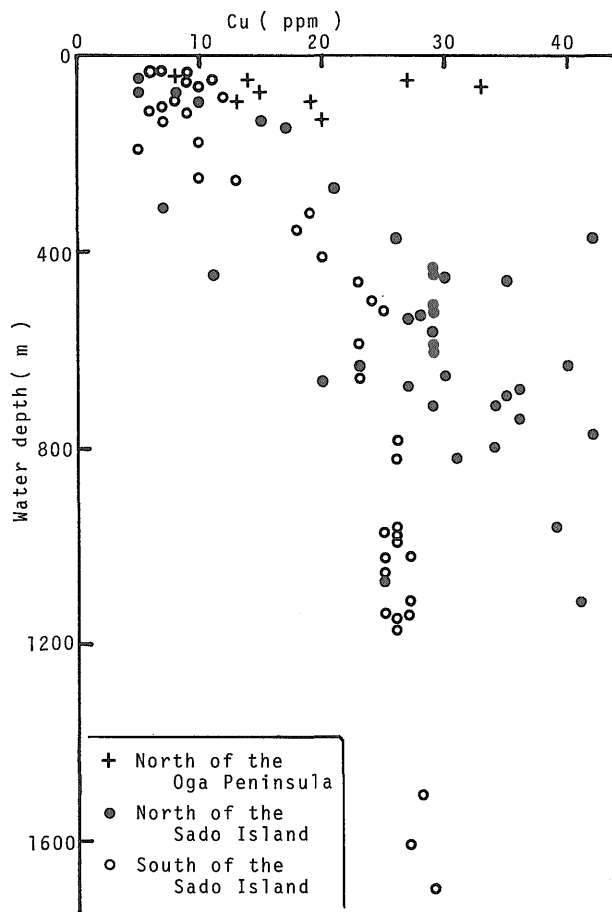


Fig. 10 Plot of Cu content in the sediments vs water depth of the sampling stations.

Znに関しては、酒田市の北方から男鹿半島周辺にかけての沿岸域で高濃度が得られた(Fig. 7)。この海域は沖合よりも粗粒の堆積物が分布している場所であり、堆積物の粒度組成からはZnについて低値が期待される海域である。Znの高濃度の原因について考察するため、希塩酸処理による分析を行うことにした。すなわち、Znの高濃度の原因が海水からの沈澱によるものであれば希塩酸処理で溶出しやすく、一方造岩鉱物中に存在する場合は溶出しにくいことが考えられる。そこで30試料を選定し、その0.200gを希塩酸で処理(試料を密せん付試験管に取り、0.6M塩酸10mlを加え、常温で約20分間振り混ぜる)した後、上澄み液中のZn, Fe, Mn, Cuを定量し、結果をTable 4に示した。試料中に含有される全Zn量の多い試料では希塩酸処理で溶出するZn量も多くなる傾向があり(Fig. 11)、Znの濃集では海水からの沈澱が重要と思われる。Feに関しては、試料中の全含有量と希塩酸処理で溶出する量の間には明らかな正相関はな

く(Fig. 11)、このことは海緑石中のFeは希塩酸処理では溶出しにくいことを示唆している。

3.1.3 Pb, Be

Pbは、全体的傾向としては水深の大きい海域で高濃度を示すが、Cuと同様に浅海域にも高濃度地点がある(Fig. 8)。浅海域におけるPbの高濃度地点はZnのそれに比べるとやや沖合にシフトしている。このことは海水中ではPbの方がZnよりもやや安定であり、Znよりも沖合まで移動して沈澱することを示すと考えられる。

本海域の堆積物中のBeは水深や粘土含有率、Mn, Cu濃度との間には正負いずれの相関もないが、Fe濃度との間に正相関($\gamma = 0.56$)がある(Table 1)。既に述べたように、Feの高濃度は主として海緑石に由来し、また海緑石に富む粗粒部分が多量のBeを含有する(Table 3)ことからBeの濃集においても海緑石の影響が大きいと考えられた。そこで、本調査海域の堆積物におけるFeとBeの関係図を作成し、これに先に報告した新潟沖堆積物のうちFeが5%を越える試料のFeとBeの関係をプロットしてみた(Fig. 12)。その結果、全体としても正の相関が認められ、Be濃度を支配する要因としても海緑石の生成が重要なことを示している。

Table 4 Analytical data for four metals by digestion with 0.6 M HCl.

Local No.	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)
226	0.44	1570	6	15
247	0.24	70	2	13
253	0.30	140	<1	8
259	0.37	700	1	9
274	0.25	80	6	19
284	0.46	310	3	18
285	0.70	80	4	30
292	0.25	70	1	10
298	0.63	140	4	30
304	0.30	120	2	11
309	0.56	200	1	12
316	0.52	450	<1	14
318	0.65	110	4	31
324	0.59	80	6	32
330	0.53	70	5	27
337	0.65	90	7	37
348	0.60	680	1	15
353	1.00	3400	8	25
357	0.68	80	8	38
362	0.29	150	4	16
364	0.72	80	7	35
367	1.29	3700	10	27
371	0.62	120	7	33
384	0.64	80	8	35
385	0.65	90	4	32
390	0.51	640	6	21
392	0.49	80	7	28
398	0.52	2100	9	21
409	0.25	270	2	14
411	0.46	70	10	39

3.2 河川堆積物の地域特性と海底堆積物中の元素濃度

沿岸海域堆積物中の各種元素の供給源としては河川が最も重要と考えられる。そこで秋田県—富山県の主要河川について堆積物を採取して重金属類を分析し、各河川別の平均値を算出してTable 5に示した。

まず、同一河川の堆積物について細粒部分と粗粒部分の分析値を比較すると、姫川以外の各河川ではいずれの元素についても細粒部分が高濃度を示し、予想された通りの結果が得られた。姫川では、Fe, Znは他河川と同様に細粒部分の方が高濃度を示したが、Mn, Cu, Pbについては顕著な差は認められず、Ni, Crについては粗粒部分の方が明らかに高濃度である。そして、姫川の堆積物におけるNi, Cr濃度は、他河川に比べて細粒部分で4倍以上、粗粒部分で15倍以上である。姫川の集水域には蛇紋岩類が分布する。その蛇紋岩3個について予察的な分析を行った結果、Niは2000—2300ppm, Crは2000—2600ppmで地殻存在量の10—20倍であった。姫川の堆積物において重金属の濃度が他河川と異なる原因は、主としてNi, Crに富む蛇紋岩碎屑物の混入のためと考えられる。そして既に指摘した(寺島・片山, 1993)ように、海底堆積物のNi, Cr含有量は富山湾、新潟沖、秋田—山形沖、西津軽沖の順に低下している(Table 2)が、これは姫川から供給されたNi, Crが海流の北上とともに

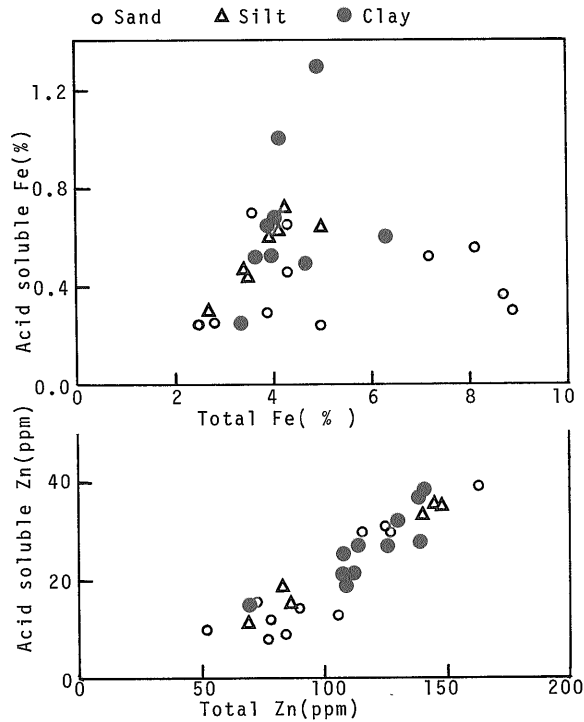


Fig. 11 Plot of total Fe and Zn content vs acid (0.6 M HCl) soluble Fe and Zn content in the sediments.

に低濃度になるためと解釈される。

Cu に関しては、米代川の堆積物で最高濃度が得られ、男鹿半島北方海域の堆積物は水深が浅い場所でも Cu に富む (Fig. 10) ことと調和的である。Pb, Zn 濃度は神通川で最高値を示し、米代川においても他河川に比べて 2 倍以上高い。神通川、米代川の堆積物について採取地点別の金属濃度を比較したが、ほとんどの場合鉱山付近で高濃度を示す傾向があった。富山湾の堆積物が Pb, Zn についてやや高い濃度を示す (Table 2) のは、神通川からの供給によると考えられる。その他の河川すなわち雄物川、最上川、三面川 (荒川、胎内川、加法川を含む)、阿賀野川、信濃川の堆積物中重金属については特記すべき特徴はない。

山形—秋田沖の海底堆積物中の元素濃度の平均値は、地殻存在量に比べて Pb, Zn が高く、Cu, Co, Ni, Cr は低い (Table 2)。Pb, Zn が高い原因は主として鉱山活動等の人為的影響によると考えられる。そして、Cu, Co, Ni, Cr に乏しいのは、地質特性に由来するバックグラウンド値に起因すると解釈される。

3.3 柱状試料における元素鉛直分布の特徴

3.3.1 新潟沖柱状試料

採取した柱状試料について各元素を分析した結果をもとに鉛直分布図を作成し、Fig. 13 に示した。若干の例外を除き、Fe, Cu, Ni, Cr については明瞭な鉛直変化はないが、Hg, Mn, Pb, Zn, Org.C は表層部で高濃度を示し、特に Hg の濃度変化が著しい。大関ほか (1987) によれば、上越市の北方海域における堆積物中の Hg 含有量のバックグラウンド値は 30—60ppb であり、新潟沖柱状試料の最下部における Hg 濃度もこれと同程度である。新潟水俣病の原因とされる阿賀野川上流の工場で水銀触媒を使用するアセトアルデヒド合成が開始されたのは 1936 年 12 月であり、操業が停止されたのは 1965 年 1 月である (茅原ほか, 1977)。阿賀野川の河口に近い St-91, 126 の柱状試料で Hg 濃度が最大となる層準を 1965 年とし、それより上位の平均堆積速度を求めると、St-91 では 5.6mm/年、St-126 では 4.8mm/年となる。これらの値は、大関ほか (1987) が上越市の北方海域で、Pb210 法で求めた堆積速度 (2—4mm/年) よりやや大きい。しかし、本海域には上越市の北方よりも多量の堆積物が供給され

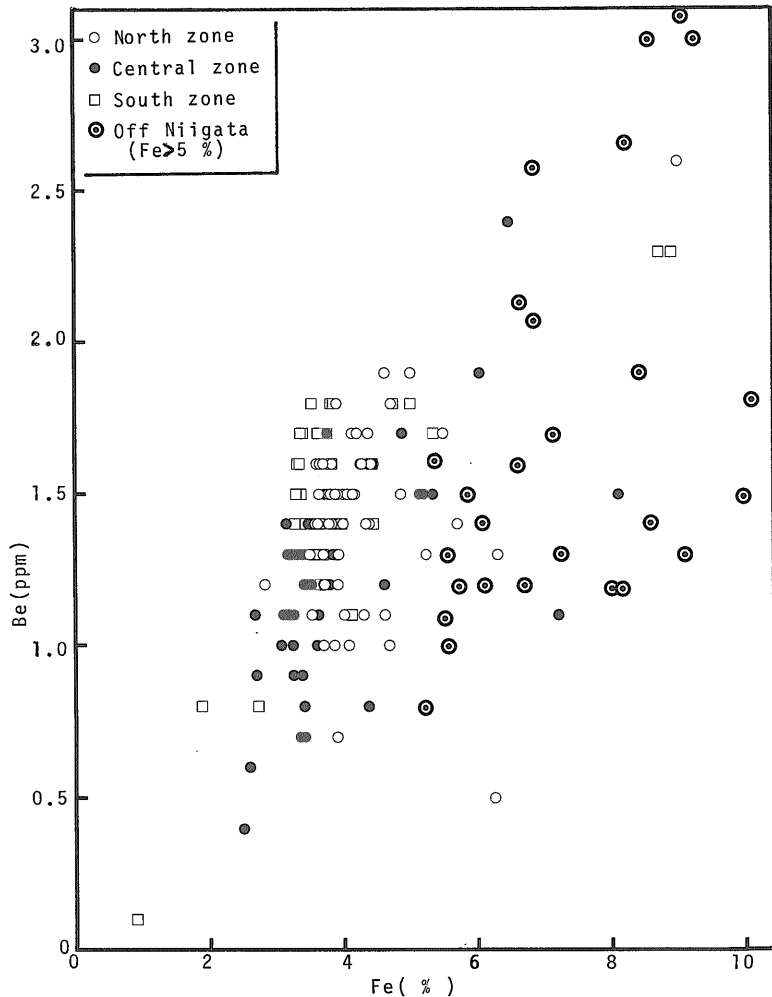


Fig. 12 Plot of Fe content vs Be content in the sediments.

ており、ほぼ妥当な値と考えられる。

Pb, Zn 濃度に認められる鉛直変化も Hg と同様人為的影響によると考えられるが、Mn のそれは続成作用に伴う濃集である。また、St-135 における Cu, Pb, Hg, Zn 濃度は他試料よりも低い、これはこの試料の堆積粒子が他よりも粗粒であるためと考えられる。

3.3.2 東北沖日本海柱状試料

本州沿岸からの距離が 60km 以内の海域で採取された St-2-12 の分析結果を Fig. 14 に示した。Mn, Cu, Pb, Zn, Hg はいずれの試料でも表層部で高濃度を示す傾向がある。この鉛直変化の原因も新潟沖柱状試料の場合と同様に続成作用と人為的な影響によるものと考えられる。Ni, Cr の鉛直変化は極めて小さいが、その含有量

は St-2 → 4 → 8 → 12 の順に減少し、これら両元素が主として姫川から供給されることと調和的である。St-12 の下層部の古い時代の堆積物では Org.C と T.S が同程度の濃度を示し、表層部とは明らかに異なっている。

本州沿岸からの距離が 120km 以上の海域で採取された St-25, 26, 29, 20-2 の分析結果を Fig. 15, 16 に示した。これら試料にはいくつかの広域テフラが挟存する。吉川・池原(1991), Ikehara *et al.* (1993) によれば、St-25 のテフラは上位から北日本 2 (NJ-2; 約 1.5 万年前)、始良一丹沢(AT; 約 2.5 万年前)、富山沖(To; 約 3-3.5 万年前)、山陰 1 (San-1; 約 3-3.5 万年前) であり、St-26 では AT と阿蘇 4 (Aso-4; 約 8 万年前)、St-20-2 では白頭山一苦小牧(B-Tm; 約 1000 年前) である(Fig.

Table 5 Regional average metal contents for river sediments.

River system	(n)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
Fine fraction(Finer than 150 mesh)								
Yoneshiro	9	4.22	1129	178	107	491	17	30
Omono	6	4.43	842	38	31	201	21	32
Mogami	3	4.45	1257	56	39	243	23	35
Miomote*	8	2.99	915	40	38	167	18	42
Agano	8	3.41	1046	38	34	202	12	26
Shinano	6	4.27	862	34	20	145	27	58
Hime	9	4.74	930	27	6	93	177	256
Jintsu	17	4.28	1400	69	188	649	26	59
Coarse fraction(10-40 mesh)								
Yoneshiro	7	3.18	779	76	22	164	8	17
Omono	6	3.07	555	27	11	120	10	19
Mogami	2	2.44	590	19	10	108	8	16
Miomote*	8	1.68	362	10	14	59	6	23
Agano	5	1.95	514	14	12	92	5	16
Hime	7	4.03	953	25	11	68	283	370
Jintsu	13	2.41	651	23	51	150	19	35

*Containing the sediments from the Ara River, Tainai River and Kaji River.

15-16). また, AT テフラの上位には黒色を呈する葉理の発達した TL2 層と呼ばれる層準があり, これは最終氷期最盛期(約 1.3-2.3 万年前)に日本海が還元的な環境下にあった時の堆積物とされている。そして TL2 層と識別される層準は, St-25 の 1.75-2.20m, St-26 の 0.95-1.45m, St-29 の 2.85m 以深である。

Fig. 15, 16 に示した柱状試料では表層部以外にも Mn が高濃度を示す層準がある。この成因は, 本研究結果では解明できなかったが, Lynn and Bonatti (1965)によれば, 続成作用に伴って海底表層部に移動・濃集する傾向のある Mn が, テフラやタービダイト層等によってその層準に固定された結果と考えられている。Cu, Pb, Zn 等が最表層部で高値を示さない事実は, 本海域ではこれら元素に対する人為的な影響は存在しないと解釈される。広域テフラ B-Tm は, 極めて高い Zn 濃度を示すことが知られている(吉川・池原, 1991)が, 本研究でも同様の結果が得られ, 更にこのテフラは Ni, Cr 濃度が非常に低い特徴を有している(Fig. 16)。Cu, Pb の存在比に関しては, St-25, 26, 29 では Pb よりも Cu が高濃度を示す傾向がある。しかし, 20-2 では全体として Cu よりも Pb に富む堆積物が卓越しており, また両元素の鉛直変化の傾向に差があることから堆積物の主要供給源が異なる可能性がある。日本海が還元的な環境下にあった時の堆積物とされる TL2 層では T.S が高濃度を示すことが知ら

れている(増沢, 1983)が, 本研究結果でも同様で, TL2 層の中心部では T.S 濃度は 2%を越えている(Fig. 15)。Org.C は必ずしも TL2 層で高濃度とならないが, このことは Org.C 濃度が堆積層の酸化-還元条件以外の要因, 例えば有機物の供給量や堆積速度等によって支配されることを示唆している。また St-20-2 は全長 7.6m で St-25-29 より長い TL2 層と考える層準までは達しておらず, 堆積速度が速いことを示している。

大場(1982)によれば, 日本海の海洋環境が現在のようになったのは約 8000 年前であり, それ以前には対馬暖流の流入が現在のよりも弱かった時代, 津軽海峡から親潮が流入していた時代, 黄河等の河川からの淡水で希釈された低塩分の海水が流入していた時代等があったと考えられている。このような環境変化は T.S, Org.C, 重金属等の存在量や存在比に影響を与えていると考えられるので, 今後更に基礎的データを蓄積して詳細な検討を行う予定である。

4. ま と め

東北沿岸日本海から採取された海底堆積物及びこの海域に流入する主要河川の堆積物について重金属等の地球化学的挙動を研究し, 以下の結果を得た。

1) 表層堆積物中の元素濃度は採泥点の水深, 粒度組成, 河川の影響等によって変化するが, 本海域における

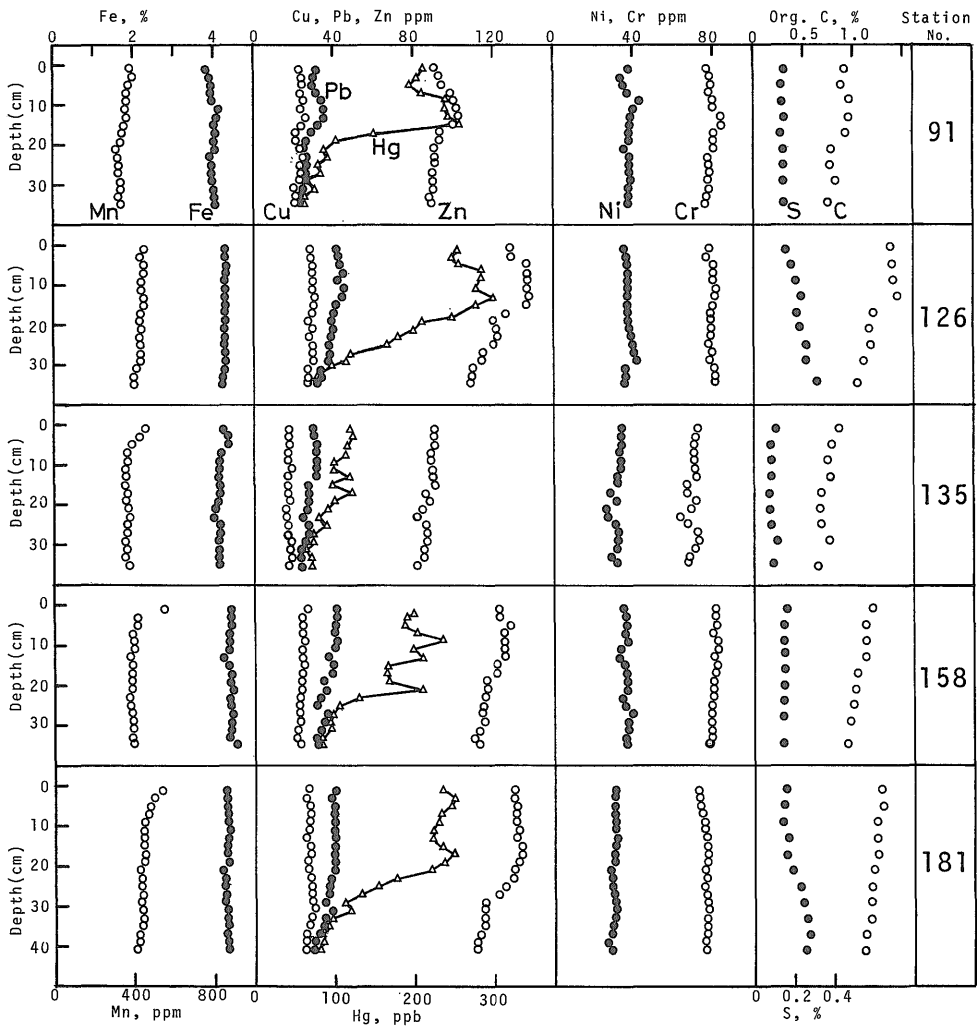


Fig. 13 Vertical variation of the concentration of ten elements in core samples from the off Niigata.

平均濃度は地殻存在量に比べて Pb, Zn に富んでおり, Cu, Co, Ni, Cr に乏しい特徴が認められた。

2) 本研究で分析した各種元素は、一般に細粒堆積物により多く含有されるとされており、Cu, Pb, Ni, V, Li ではその傾向があったが、Fe, Zn, Co, Be では認められなかった。Fe, Be に富む試料の多くは砂質堆積物であり、これら両元素の濃集は主として海緑石に由来する。

3) Ni, Cr は、富山湾の堆積物で最も高く、新潟沖、秋田一山形沖の順に低濃度となる。河川堆積物等の分析結果によれば、Ni, Cr は主として姫川上流に分布する蛇紋岩類から供給され、海流の北上と共に濃度が低下すると考えられた。

4) 阿賀野川の河口付近で採取された柱状試料では、表層部において Mn, Hg, Zn, Org.C が高濃度を示す傾向があった。このうち Mn, Org.C の濃度変化は続成作用の影響で、Hg, Pb, Zn の場合は人為的な影響と解釈された。Hg 濃度の鉛直変化から推定された堆積速度は5-6mm/年であった。

5) 柱状試料中の各種元素の存在量や存在比は、続成作用、人為的汚染、酸化-還元環境変化、テフラ層、タービダイト層、海水温、塩分濃度、海流方向等の影響を受けており、古環境の解明のために貴重な情報を得ることが可能である。

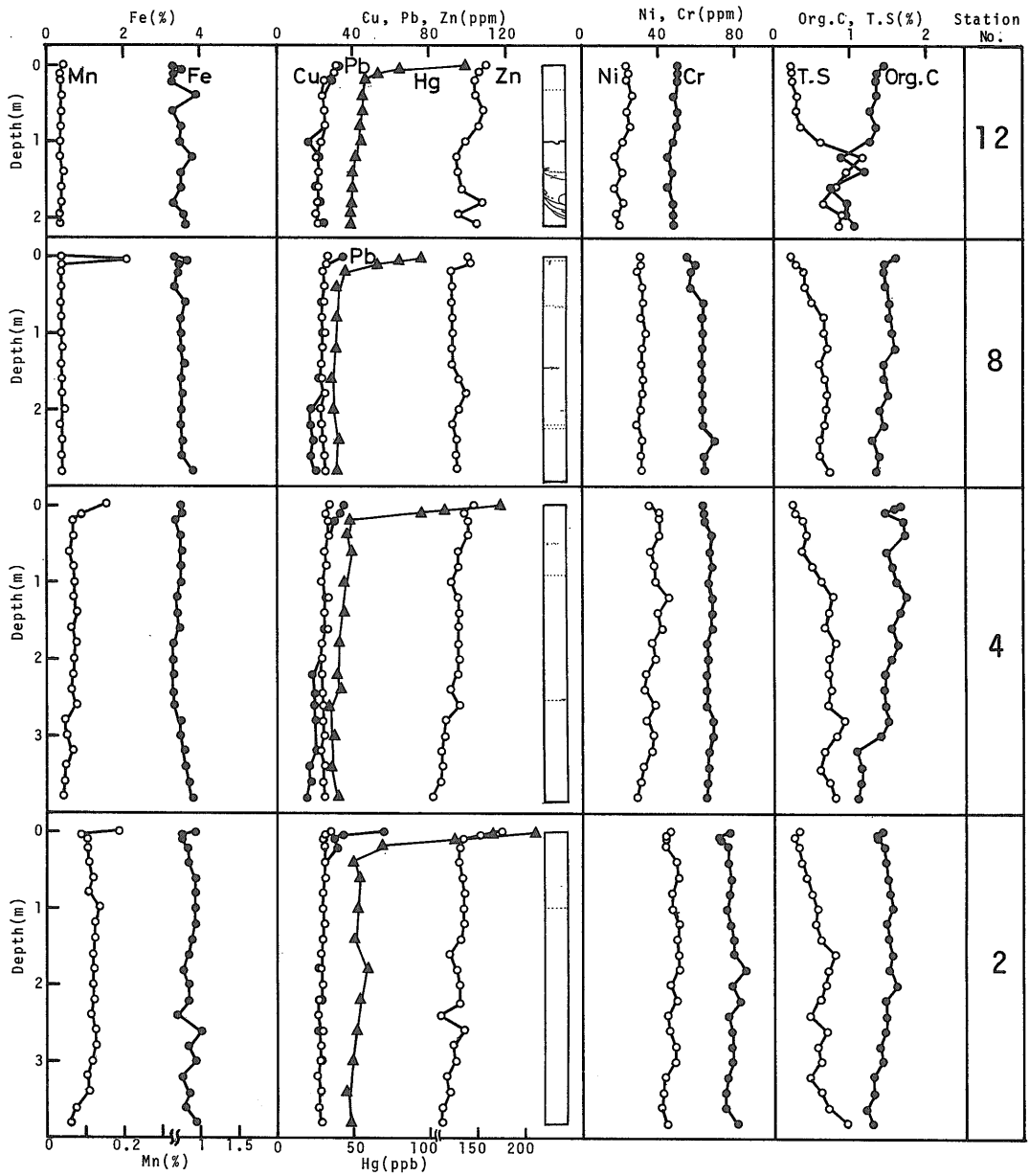


Fig. 14 Vertical variation of the concentration of ten elements in core samples from the southeastern margin of the Japan Sea (1).

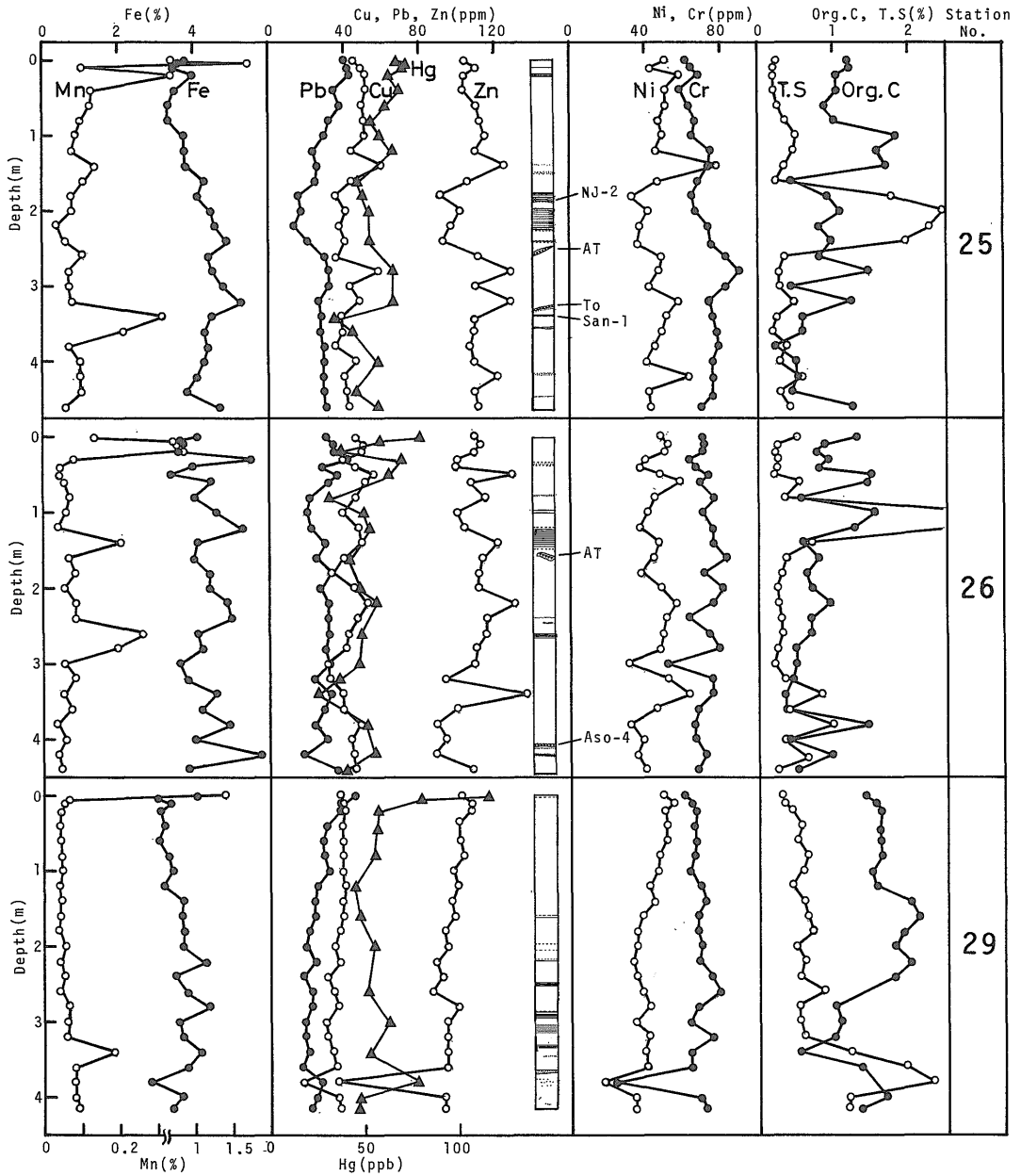


Fig. 15 Vertical variation of the concentration of ten elements in core samples from the southeastern margin of the Japan Sea (2).

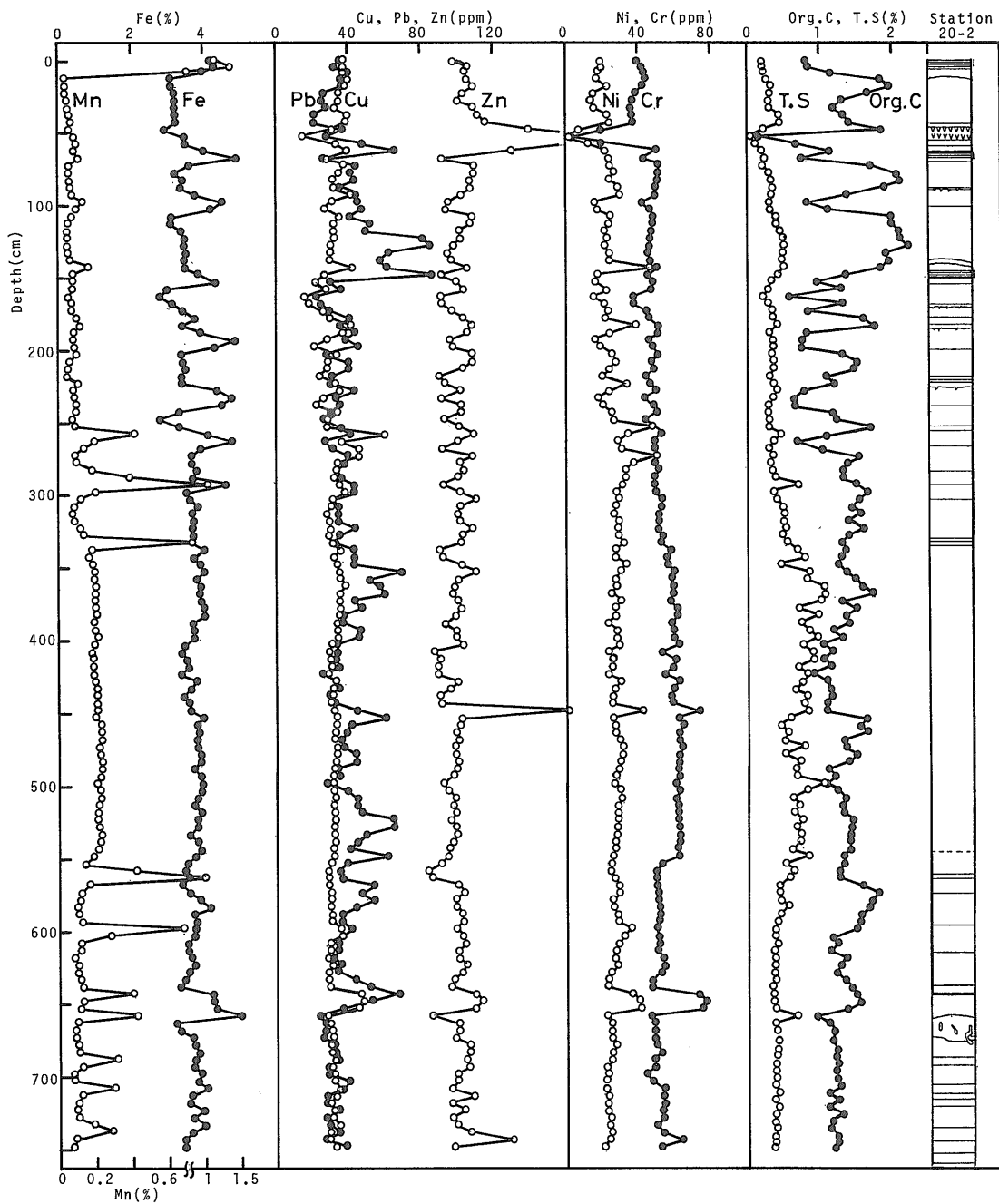


Fig. 16 Vertical variation of the concentration of nine elements in core sample (Stn. 20-2) from the Japan Basin.

文 献

- 有田正史・野原昌人・木下泰正・小野寺公児(1979) 富山湾の海底堆積物。環境庁環境保全研究成果集, p.60-53-61-85.
- Bonatti, E., Fisher, D. E., Joensuu, O. and Rydell, H. S. (1971) Postdepositional mobility of some transition elements, phosphorus, uranium and thorium in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.35, p.189-201.
- 茅原一也・滝沢行雄・青木 滋・小林巖雄・加藤皓一・本間義治(1977) 阿賀野川における底質の水銀汚染の経年変化と現況。新潟大地盤災害研年報, vol.3, p.49-65.
- Goldschmidt, V. M. (1954) *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford, 730p.
- Govindaraju, K. (1994) 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter*, vol.18, Spec. Issue, p.1-158.
- Ikehara, K., Kikkawa, K., Katayama, H. and Seto, K. (1993) Late Quaternary paleoenvironments of the Japan Sea; a tephrochronological and sedimentological study. Proc. Intern. Symp., Global Change (IGBP), p.676-692.
- 吉川清志・池原 研(1991) 日本海東縁海域のコア(GH90, GH89-4 航海)に含まれるテフラ(火山灰)層の化学組成と広域対比。日本海中部東縁部大陸棚海域の海洋地質学的研究, 平成2年度研究概要報告書, p.92-106.
- 木下 貴(1981) 日本海海底泥質堆積物の微量元素を中心とした地球化学的特徴。地質学雑誌, vol.87, p.369-381.
- Levinson, A. A. (1980) *Introduction to exploration geochemistry*. Applied Publishing, Wilmette, Illinois, 614p.
- Lynn, D. C. and Bonatti, E. (1965) Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Marine Geol.*, vol.3, p.457-474.
- Mason, B. (1958) *Principles of geochemistry*. Wiley, New York, 310p.
- 増沢敏行(1983) 日本海底層水の酸化還元環境の変遷。海洋科学, vol.15, p.68-77.
- Mita, N., Nakao, S. and Kato, K. (1982) Minor chemical composition of bottom sediments from the Central Pacific Wake-Tahiti transect. *Geol. Surv. Cruise Rept.*, vol.18, p.313-337.
- 中嶋 健・片山 肇(1992) 酒田・秋田沖の表層堆積物。日本海中部東縁部大陸棚海域の海洋地質学的研究, 平成3年度研究概要報告書, p.105-130.
- ・—————・池原 研(1990) 日本海東縁海域から得られた表層堆積物柱状試料。日本海中部東縁部大陸棚海域の海洋地質学的研究, 平成元年度研究概要報告書, p.93-110.
- 大場忠道(1982) 最終氷期以降の日本海古環境。地球, vol.5, p.37-46.
- 大関正春・渋谷信雄・田海直樹・松本英二(1987) 底泥から見た関川の水銀汚染の歴史。地球化学, vol.21, p.91-94.
- 斎藤文紀(1989) 秋田沖の海底堆積物。秋田沖の海底地形と堆積物, 「開口性沿岸海域開発に伴う底質汚染予測技術に関する研究」成果報告書, 地質調査所, p.14-70.
- Terashima, S. (1994) Determination of mercury in one-hundred eighteen geochemical reference samples by cold vapor atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, vol.18, p.199-202.
- 寺島 滋・池原 研(1993) 新潟市周辺海域から得られた柱状試料中重金属等の鉛直分布。日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究, 平成4年度研究概要報告書, p.171-179.
- ・今井 登・片山 肇・中嶋 健・池原 研(1993) 富山湾～新潟沖海底堆積物におけるヒ素の地球化学的挙動。地調月報, vol.44, p.669-683.
- ・片山 肇(1993) 新潟沖海底表層堆積物中の重金属等12元素の地球化学的挙動。地調月報, vol.44, p.55-74.
- Terashima, S., Katayama, H. and Itoh, S. (1991) Geochemical behavior of gold in coastal marine sediments from the southeastern margin of Japan Sea. *Marine Mining*,

vol.10, p.247-257.

- , ——— and ——— (1993) Geochemical behavior of Pt and Pd in coastal marine sediments, southeastern margin of the Japan Sea. *Applied Geochemistry*, vol.8, p.265-271.
- 寺島 滋・中嶋 健・片山 肇(1992) 山形—秋田沖表層堆積物中の重金属分布. 日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究, 平成3年度研究概要報告書—山形—秋田県沖海域—, 地質調査所, p.185-196.
- ・———・———・池原 研(1994) 日本海東縁部から得られた堆積物柱状試料における重金属等の鉛直変化. 日本海中部東縁部大陸棚周辺海域の海洋地質学的研究, 平成5年度研究概要報告書, 地質調査所, p.207-214.
- Terashima, S., Yonetani, H., Matsumoto, E. and Inouchi, Y. (1983) Sulfur and carbon in recent sediments and their relation to sedimentary environments. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol.34, p.361-382.
- 渡辺真人(1990) 富山県氷見灘浦地域の新第三系の層序—とくに姿累層とその上位層との間の時間間隙について—. *地質学雑誌*, vol.96, p.915-936.
- 横田節哉(1989) 秋田沖表層堆積物の重金属元素. 秋田沖の海底地形と堆積物, 「開口性沿岸海域開発に伴う底質汚染予測技術に関する研究」成果報告書, 地質調査所, p.71-85.

(受付: 1994年12月8日; 受理: 1995年2月6日)

Table A-1 Analytical data for the surface sediments.

Local No.	W. D. (m)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Be (ppm)	Li (ppm)
217	794	3.37	3160	34	34	94	14	32	50	100	1.5	41
226	1070	3.48	3400	25	31	86	17	31	43	102	1.3	27
227	956	3.26	960	39	37	103	13	36	57	104	1.3	44
228	711	3.49	650	34	30	94	13	30	52	98	1.4	39
230	525	4.43	730	28	29	86	11	27	64	111	1.6	37
235	1112	3.36	3200	41	39	102	14	39	53	113	1.4	44
236	429	3.98	1370	29	34	92	12	26	53	96	1.4	36
237	504	3.45	650	29	33	92	11	26	53	97	1.4	37
238	736	3.38	3530	36	43	108	14	34	54	126	1.3	41
239	448	3.42	410	30	34	94	10	31	56	104	1.4	42
244	146	0.90	1020	17	63	46	4	12	21	42	0.1	9
245	371	4.74	520	42	26	87	19	24	65	112	1.8	45
246	691	3.40	3000	35	44	111	10	35	56	120	1.7	43
247	602	5.00	400	29	36	106	11	31	59	105	1.8	41
249	438	3.83	400	29	39	103	10	34	63	113	1.6	43
251	661	4.45	3160	20	28	88	13	23	47	106	1.4	33
252	817	3.32	1170	31	43	112	10	36	53	125	1.6	43
253	308	8.91	440	7	19	77	12	17	83	127	2.3	16
255	650	3.36	960	30	43	108	11	34	54	114	1.7	43
256	632	3.53	480	23	36	95	12	32	58	111	1.8	42
257	266	3.81	370	21	36	97	9	32	61	88	1.8	42
258	73	3.42	380	8	23	63	8	11	22	50	1.3	29
259	446	8.72	1140	11	23	84	15	19	79	110	2.3	24
260	628	3.56	1980	40	42	104	10	35	53	92	1.4	41
261	533	3.37	380	27	34	95	9	31	56	100	1.4	41
262	673	3.70	1120	27	40	102	8	33	57	106	1.3	42
263	458	3.76	390	35	36	101	9	32	60	120	1.7	42
264	130	5.35	580	15	28	99	15	40	67	103	1.7	37
265	45	1.88	1060	5	11	44	5	5	21	52	0.8	24
267	556	3.30	940	29	40	102	8	32	54	107	1.5	40
268	676	3.35	730	36	42	103	8	32	51	106	1.6	41
269	609	3.62	440	29	40	104	7	33	58	114	1.7	43
270	370	3.85	400	26	41	105	10	35	64	103	1.8	45
271	75	4.12	550	5	24	68	9	10	21	52	1.1	27
273	711	3.90	430	29	36	99	9	30	59	102	1.4	38
274	766	3.28	410	42	41	108	11	34	53	111	1.4	44
275	584	3.48	580	29	43	105	7	32	54	119	1.3	42
276	516	3.66	410	29	39	105	7	32	60	122	1.4	44
277	95	3.66	490	10	23	75	7	14	34	70	1.2	29
278	50	2.72	670	5	16	49	6	5	19	52	0.8	22
279	668	2.68	420	31	39	100	7	33	46	92	1.1	42
280	684	4.88	1910	27	35	96	15	30	69	128	1.7	38
281	783	3.17	560	29	42	104	10	31	52	104	1.1	42
282	579	3.31	660	27	39	105	9	31	52	105	1.3	43
283	290	3.85	500	24	40	107	8	35	59	107	1.4	45
284	60	3.42	890	12	23	83	6	11	23	74	0.7	27
285	41	3.57	680	17	19	116	12	19	34	88	1.3	31
286	820	3.14	630	34	39	106	11	32	47	104	1.1	43
287	612	3.25	1200	28	40	96	10	31	47	90	0.9	40
288	811	3.24	500	33	41	106	11	35	51	110	1.0	45
289	745	3.35	1020	29	39	99	11	31	50	102	0.7	42
291	100	4.61	630	12	28	99	11	21	44	95	1.2	35
292	53	2.50	390	4	12	52	6	3	10	39	0.4	27
293	742	3.60	1150	34	43	107	11	33	48	100	1.0	43
294	708	3.07	560	32	39	102	10	31	49	102	1.0	43
295	846	3.26	530	31	34	98	7	32	54	114	1.1	44
296	347	3.91	330	25	34	106	7	32	58	105	1.4	45
297	310	3.72	400	24	39	108	8	33	59	104	1.5	46

Table A-1 (Continued)

Local No.	W. D. (m)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Be (ppm)	Li (ppm)
298	82	4.36	560	19	38	127	11	25	45	84	1.6	43
299	724	6.48	1450	18	32	91	12	23	78	120	2.4	33
300	680	3.10	480	32	39	102	10	33	50	104	1.1	45
301	837	3.41	2200	31	39	97	11	30	48	83	0.8	40
302	834	3.38	440	30	38	105	11	30	52	90	0.9	42
303	113	4.37	560	8	34	67	9	27	45	42	0.8	30
304	110	2.70	400	10	25	69	8	15	31	42	0.9	28
305	40	2.59	710	5	17	59	6	6	11	24	0.6	20
306	821	3.41	970	33	39	102	11	31	50	98	1.2	43
307	793	3.20	530	34	35	102	9	32	52	99	1.1	44
308	882	3.26	590	33	39	104	12	32	52	100	1.1	45
309	156	8.11	500	7	36	78	13	19	43	54	1.5	22
310	282	5.14	530	12	30	84	10	24	47	72	1.5	33
311	95	4.10	490	22	38	129	9	25	45	85	1.5	44
312	645	3.19	400	29	34	96	9	30	50	88	1.1	42
313	723	3.45	740	31	40	101	8	31	47	97	1.2	41
314	995	3.50	4800	31	43	105	14	32	49	104	1.2	43
315	812	3.43	530	31	35	105	9	34	54	113	1.2	46
316	124	7.21	1040	20	40	90	20	56	121	130	1.1	21
317	374	3.80	390	27	39	116	8	31	58	112	1.2	46
318	56	3.78	580	19	31	125	10	19	33	83	1.2	34
319	559	3.60	800	31	35	96	8	28	49	84	1.3	40
320	985	3.15	380	31	34	102	9	31	48	96	1.4	44
321	841	3.32	530	30	40	103	8	29	49	100	1.3	43
322	254	5.34	610	14	32	93	9	21	44	72	1.5	28
323	433	3.86	480	38	44	118	9	30	50	106	1.4	45
324	117	3.93	480	27	39	129	9	25	43	90	1.4	46
325	714	3.17	1220	30	38	100	11	30	45	90	1.3	43
326	1017	3.89	4200	31	45	103	13	32	45	96	1.3	42
327	830	3.20	400	30	40	103	9	30	48	102	1.3	43
328	544	3.55	380	28	41	106	10	31	49	100	1.3	44
329	208	6.04	580	6	30	72	9	14	47	67	1.9	20
330	416	3.92	400	29	45	125	9	31	53	104	1.5	46
331	49	3.76	580	17	27	120	11	18	32	88	1.7	32
332	825	3.56	1750	30	38	102	11	31	51	98	1.4	43
333	1137	3.48	830	34	46	112	9	32	49	104	1.4	44
334	719	3.48	440	30	39	108	10	32	51	104	1.3	45
335	328	5.20	500	20	33	104	9	26	52	100	1.5	37
336	434	3.90	1210	28	40	118	9	27	51	104	1.4	43
337	95	3.88	470	28	38	138	9	21	40	96	1.4	43
338	965	3.41	920	33	37	103	13	33	48	100	1.3	44
339	1103	3.70	7700	32	43	103	17	34	47	103	1.2	42
340	781	3.53	800	29	38	102	10	28	45	95	1.2	42
341	535	3.85	500	26	36	104	9	27	50	103	1.3	43
343	231	3.84	420	28	41	131	9	27	50	101	1.3	45
344	40	3.63	720	11	21	97	12	15	30	81	1.1	27
345	1234	3.63	4500	35	46	108	14	37	48	103	1.3	44
346	1260	4.01	7700	35	49	112	16	40	48	105	1.1	45
347	1156	3.72	3400	32	45	107	15	32	43	103	1.2	42
348	303	6.25	1460	14	12	68	16	26	31	82	0.5	16
349	399	3.70	370	29	44	120	10	27	48	97	1.0	44
350	350	4.04	1020	28	45	124	10	27	49	103	1.5	45
351	73	4.00	570	28	35	137	11	21	40	93	1.4	38
352	1430	3.86	24300	35	49	110	26	44	41	102	1.0	42
353	1156	4.08	4200	34	43	107	14	33	46	114	1.0	42
354	560	9.00	1000	16	29	95	11	21	70	140	2.6	28
355	401	3.63	360	30	42	121	9	27	46	100	1.4	43
356	225	3.78	390	26	42	125	9	23	46	92	1.5	42

Table A-1 (Continued)

Local No.	W. D. (m)	Fe (%)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	V (ppm)	Be (ppm)	Li (ppm)
357	92	4.00	470	29	39	140	10	22	44	93	1.5	43
358	41	3.61	660	10	24	106	11	13	26	73	1.4	30
359	1441	4.38	13300	35	44	110	21	39	44	101	1.4	39
360	1492	4.39	6400	35	51	111	20	33	46	103	1.4	39
361	1257	3.82	6950	30	47	107	17	29	47	90	1.4	39
362	142	3.90	390	13	31	71	9	12	28	44	0.7	17
363	181	4.45	400	20	35	114	10	21	41	80	1.6	39
364	105	4.26	470	30	42	145	11	23	42	85	1.6	44
365	46	3.68	670	11	25	109	10	13	27	65	1.4	31
366	1397	4.43	17800	37	48	110	29	54	44	96	1.6	45
367	1462	4.86	8200	36	43	113	24	37	45	100	1.5	43
368	1510	4.34	4700	33	48	115	12	28	44	94	1.4	41
369	388	5.50	440	23	36	110	9	23	46	103	1.7	39
370	171	4.41	470	16	33	103	9	18	40	92	1.6	35
371	105	4.13	500	30	41	140	11	23	43	104	1.7	44
372	58	3.78	570	14	31	118	10	15	32	83	1.4	33
373	1450	4.17	13100	38	50	118	20	48	47	120	1.5	45
374	1650	3.83	400	33	33	106	9	30	59	115	1.6	48
375	1256	3.58	830	33	37	103	10	27	45	109	1.4	43
376	260	4.37	420	22	35	111	10	21	40	99	1.7	38
377	108	4.20	490	29	40	140	10	23	41	99	1.7	43
378	63	4.06	570	17	32	126	11	16	31	85	1.5	35
379	38	3.81	760	10	22	107	10	15	30	84	1.5	30
380	1885	3.92	16100	40	53	120	19	53	47	117	1.5	49
381	1596	3.81	1750	30	40	109	12	24	42	102	1.5	40
382	1502	3.95	910	33	43	115	10	26	45	109	1.4	43
383	152	5.71	450	19	40	102	10	16	39	79	1.4	27
384	123	5.00	460	29	40	148	11	22	42	98	1.9	42
385	63	4.28	490	14	29	127	10	12	30	78	1.6	33
386	36	4.14	800	7	22	109	10	9	27	80	1.5	26
387	37	3.88	560	9	19	102	11	11	30	78	1.5	31
388	2030	3.90	10500	41	46	109	24	48	47	103	1.8	47
389	1829	3.61	1950	34	42	116	12	27	42	97	1.6	42
390	1526	3.60	960	28	34	107	11	20	42	96	1.6	41
391	917	3.64	500	28	36	110	10	23	44	98	1.5	42
392	137	4.62	460	26	34	138	10	20	41	96	1.9	42
393	2274	3.65	11000	41	49	114	17	54	50	102	1.6	48
394	2018	3.70	3850	33	42	110	14	33	45	100	1.6	43
395	1491	3.92	2670	31	39	111	12	29	41	101	1.2	39
396	1405	3.53	1030	29	40	116	8	25	42	104	1.1	39
397	436	4.00	910	26	39	126	8	23	41	106	1.4	40
398	2419	3.62	3400	29	40	111	13	29	43	99	1.4	40
399	2088	3.63	1500	30	38	120	11	25	42	113	1.3	40
400	1295	3.83	550	26	36	114	10	24	40	113	1.4	39
401	962	3.60	450	30	42	121	9	24	41	114	1.3	40
402	92	6.31	1060	13	26	135	13	18	33	139	1.3	25
403	1561	3.50	1500	31	39	112	9	25	42	91	1.3	41
404	1167	3.79	2200	29	40	119	11	25	43	92	1.4	40
405	132	4.71	580	20	32	123	10	20	33	87	1.8	31
406	50	4.62	1310	14	53	113	10	15	24	72	1.1	21
407	699	3.70	480	28	39	125	8	20	37	97	1.3	40
408	73	5.24	800	15	33	127	11	14	23	90	1.3	21
409	42	2.83	820	8	25	72	7	9	18	57	1.2	29
410	93	4.68	930	19	33	126	11	17	34	108	1.0	30
411	63	4.30	580	33	40	163	9	15	34	90	1.1	29
412	50	3.93	700	27	42	155	8	14	29	85	1.3	29